

### Verfahren zur Decarboxylierung von Dicarbonsäuren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Decarboxylierung von Dicarbonsäuren, insbesondere die Decarboxylierung von Dialkoxythiophen- und Alkylendioxythiophen-dicarbonsäuren ohne die Zugabe eines zusätzlichen Lösungsmittels, ggf. unter Zugabe eines inerten Gases.

Inerte Gase im Sinne dieser Erfindung sind solche Gase, die unter den verwendeten Bedingungen keine Reaktion mit der Dicarbonsäure eingehen.

Zur Decarboxylierung von Mono- und Polycarbonsäuren sind verschiedene Verfahren bekannt. Nach US-A 2,453,103 wird die thermische Decarboxylierung von 3,4-Dimethoxythiophen-2,5-dicarbonsäure unter Zugabe eines pulverförmigen Kupferkatalysators durchgeführt. Ähnliche Verfahrenswege für die Decarboxylierung von Dialkoxythiophen- und Alkylendioxythiophen-dicarbonsäuren werden z.B. von Coffey et al. (, thermische Decarboxylierung des geschmolzenen Materials, in: Synthetic Communications, 26(11), 2205-2212, 1996), von Stéphan et al (Decarboxylierung bei 180°C unter Zugabe von Chrom(III)-Kupfer(II)-oxid, in: Journal of Electroanalytical Chemistry, 443, 217-226, 1998) oder Merz und Rehm (ohne Katalysator oder Verdünnungsmittel, in: Journal für Praktische Chemie, 228, 672-674, 1996). Die bei diesen Verfahren verwendeten Bedingungen orientieren sich meist an der thermischen Instabilität der Verbindungen. So wird die Decarboxylierung vorteilhaft in einem Lösungsmittel mit Zugabe eines die Decarboxylierung beschleunigenden Katalysators durchgeführt. Die Decarboxylierung von 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure zu 3,4-Ethylendioxythiophen wird so in einem organischen Lösungsmittel (beispielsweise Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) unter Zugabe eines Kupfercarbonats als Katalysator bei Temperaturen von 100-200°C und Drücken von 800-1200 hPa durchgeführt. Bei dieser Form der Verfahrensführung wird zunächst das gesamte Edukt decarboxyliert und dann das Produkt aus dem Lösungsmittel bei reduziertem Druck abdestilliert.

Neben der 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure enthält das Edukt jedoch immer geringe Mengen an Nebenprodukten, die in vorigen Syntheseschritten gebildet werden. Diese Nebenprodukte reichern sich im Lösungsmittel an und begrenzen die Wiederverwendbarkeit von Lösungsmittel und Katalysator. Es bilden  
5 sich Cu-haltige Abfälle, die aufwendig entsorgt werden müssen. Darüber hinaus kann das beschriebene Verfahren zur Decarboxylierung von 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure, dass den Stand der Technik darstellt, nur absatzweise betrieben werden. Bei der rein thermischen Decarboxylierung verbleibt ein großer Teil des  
10 Produktes im Reaktionsraum und es kommt aufgrund der erhöhten Temperaturen zur verstärkten Bildung von Nebenprodukten, die die Qualität stark beeinträchtigen oder aber eine aufwendige Nachreinigung notwendig machen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Verfahrensführung für  
15 die Decarboxylierung der 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure und ähnlicher Dicarbonsäuren zu entwickeln, die eine kontinuierliche oder quasi-kontinuierliche Betriebsweise bei gleichzeitiger Minimierung des Einsatzes von Betriebsstoffen (Lösungsmittel und Katalysator) ermöglicht.

Gegenstand der Erfindung, durch den die Aufgabe gelöst wird, ist ein Verfahren zur  
20 thermischen Decarboxylierung von Dicarbonsäuren, insbesondere von 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure als Edukt, dadurch gekennzeichnet, dass man das Edukt als Feststoff einsetzt und/oder die Reaktion in Anwesenheit einer Vielzahl von Wirbelschichtkörpern durchführt, wobei man die Reaktion in  
25 Abwesenheit von Lösungsmitteln durchführt und das bei der Reaktion entstehende Decarboxylierungsprodukt, insbesondere das 3,4-Ethylendioxythiophen, gasförmig aus der Reaktionszone abführt.

Bevorzugt wird die Decarboxylierung bei einer Temperatur von 100 bis 600°C,  
30 bevorzugt 100 bis 500°C, besonders bevorzugt 150 bis 400°C durchgeführt.

Überraschenderweise zeigte sich in Versuchen zur rein thermischen Decarboxylierung von 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure in einer Wirbelschicht, dass 3,4-Ethylendioxythiophen in sehr hohen Selektivitäten auch in  
5 Abwesenheit eines Lösungsmittels durch die alleinige heterogene Umsetzung des Eduktfeststoffs erhalten werden kann. Es zeigte sich, dass das gebildete 3,4-Ethylendioxythiophen bei der zur Decarboxylierung notwendigen Temperatur einen genügend hohen Dampfdruck aufweist, um gasförmig mit einem Inertgasstrom  
10 ausgetragen und durch Kühlung abgeschieden werden zu können. Auf diese Art und Weise wird der Einsatz von Betriebsstoffen minimiert und ein kontinuierlicher bzw. quasi-kontinuierlicher Betrieb ermöglicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in verschiedenen Reaktortypen durchgeführt werden, solange das durch die Decarboxylierung gebildete Produkt, z.B. 3,4-  
15 Ethylendioxythiophen, in gasförmiger Form aus dem Reaktor ausgetragen wird. Beispielhaft seien hier Festbettreaktoren, Wanderbettreaktoren, Reaktoren mit einem blasenbildenden, turbulenten oder durchstrahlten Wirbelbett, intern oder extern zirkulierende Wirbelbetten genannt. Es ist auch möglich, das Edukt, z.B. die 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure in einen mit Wirbelschichtkörpern gefüllten  
20 Reaktor zu geben, der beispielsweise unter die oben genannten Klassen fällt.

Das Verfahren wird insbesondere kontinuierlich in einer blasenbildenden, oder turbulenten oder durchstrahlten Wirbelschicht, oder in einem intern oder extern zirkulierten Wirbelbett durchgeführt.

25 Die Reaktion wird besonders bevorzugt in Gegenwart eines inerten Hilfsgases, insbesondere ausgewählt aus der Reihe Edelgase, Stickstoff, Wasserdampf, Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid oder einer Mischung verschiedener derartiger inerter Hilfsgase durchgeführt.

30

Als inerte Gase kommen alle Gase in Frage, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht mit dem Edukt oder Produkt reagieren, geeignete Inertgase sind beispielsweise Edelgase, Stickstoff, Wasserdampf, Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid. Es ist möglich, das erfindungsgemäße Verfahren zur  
5 Decarboxylierung von 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure unter Zugabe eines inerten Gases oder einer Mischung mehrerer inerter Gase in beliebiger Kombination durchzuführen.

Die Temperatur kann wie beschrieben im Temperaturbereich von 100°C bis 600°C  
10 variiert werden. Sie muss jedoch so hoch sein, dass die Decarboxylierung des Edukts z.B. von 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure gewährleistet ist und darf die Zersetzungstemperatur des 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure bzw. 3,4-Ethylendioxythiophen nicht überschreiten.

Bevorzugt wird die Reaktion in einem Wirbelschicht- oder Wirbelbettreaktor durchgeführt, in dem Wirbelschichtkörper eingesetzt werden mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel), der größer als der Partikeldurchmesser der  
15 Dicarbonsäure ist.

Die Wirbelschichtkörper weisen insbesondere bevorzugt eine Feststoffdichte  $\rho_s$  von  
20  $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} < \rho_s < 6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  auf.

Die Wirbelschichtkörper können auch bevorzugt als Wärmeträger verwendet werden, die außerhalb der Reaktionszone vorgeheizt und durch die Reaktionszone zirkuliert  
25 werden.

Die Wirbelschichtkörper bestehen bevorzugt teilweise oder ganz aus einem katalytisch aktiven Material insbesondere Kupfer oder einem Kupfersalz, bevorzugt aus  $\text{CuCO}_3$ .

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in einer Wirbelschicht durchgeführt. Dazu werden im Reaktionsraum Feststoffpartikel der 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure, im weiteren Partikel genannt, vorgelegt. Die Partikel können absatzweise oder auch kontinuierlich von außen zugeführt werden. Die Partikel bilden ein Festbett, durch das das zugeführte Gas eingeströmt wird. Die Einströmgeschwindigkeit des zugeführten Gases kann so eingestellt, werden dass das Festbett fluidisiert wird und sich eine Wirbelschicht ausbildet. Die entsprechende Vorgehensweise ist dem Fachmann an und für sich bekannt. Die Einströmgeschwindigkeit des zugeführten Gases muss dazu mindestens der Lockerungsgeschwindigkeit (auch Minimumfluidisierungsgeschwindigkeit umf) entsprechen. Unter Lockerungsgeschwindigkeit wird dabei die Geschwindigkeit verstanden, mit der ein Gas durch ein Bett aus Partikeln strömt und unterhalb derer das Festbett erhalten bleibt, d.h. unterhalb derer die Bettpartikel weitgehend unbewegt bleiben. Oberhalb dieser Geschwindigkeit beginnt die Fluidisierung des Betts, d.h. die Bettpartikel bewegen sich und es bilden sich erste Blasen. Beim Betrieb einer blasenbildenden Wirbelschicht wird die Gasgeschwindigkeit so gewählt, dass diese dem ein bis zehnfachen der Lockerungsgeschwindigkeit entspricht, bevorzugt dem ein bis siebenfachen, besonders bevorzugt dem ein- bis fünffachen.

Fällt das Edukt in einer sehr feinen Kornfraktion an, so überwiegen interpartikuläre Kräfte und die Feststoffe sind schwer zu handhaben. In diesem Fall kann es vorteilhaft sein, das Edukt 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure in ein Bett aus größeren Partikeln einzubringen. Liegt die mittlere Partikelgröße der 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure beispielsweise bei 0,1-50  $\mu\text{m}$ , so kann die Handhabung in einem Bett mit Partikeln, die einen mittleren Partikeldurchmesser  $d_P$  von  $50 < d_P < 350 \mu\text{m}$  aufweisen, wesentlich erleichtert werden. Diese größeren Bettpartikeln weisen bevorzugt eine Feststoffdichte  $\rho_s$  von  $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} < \rho_s < 4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  auf. Diese beschriebenen Partikeln wirken dabei als Träger für die kleinen Partikeln, die an der Oberfläche haften. Darüber hinaus können die vorgelegte Bettpartikeln als Impuls- und Wärmeträger dienen und / oder ganz oder teilweise aus einem

5 katalytisch aktiven Material bestehen. Als katalytisch aktive Materialien können beispielsweise Metalle, Metalloxide oder Metallsalze verwendet werden. Besonders bevorzugt werden Kupfer, Kupferoxide und Kupfersalze eingesetzt. Es können Vollmaterialien eingesetzt werden, die aktiven Komponenten können jedoch auch mit einem Träger gemischt oder aufgebracht werden. Der Einsatz reiner Komponenten oder von Gemischen ist denkbar. Der Eintrag von Edukt 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure kann beispielsweise über Schnecken, Injektoren oder ein Schleusensystem erfolgen. Eine weitere Form des Eintrags kann in dem Eindüsen von geschmolzener oder in mit Hilfe eines Lösungsmittels verdünnter 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure.

15 Das Einbringen eines Katalysators in reiner Form, als Gemisch oder in geträgerter Form kann auch in Form von Einbauten in dem Reaktor erfolgen. Beispielfhaft genannt seien starre oder flexible Einbauten, stab- und röhrenförmige Einbauten, Konstruktionen in Form von Lochblechen, Netzen, Gittern oder dreidimensionalen Strukturen sowie Packungen und die Verwendung von Formkörpern oder frei fließenden Elementen geschehen.

20 Die Abtrennung von feinteiligem Eduktfeststoff aus dem den Reaktor verlassenden Gasstrom kann beispielsweise über einen Zyklon, einen Filter oder über einen Gaswäscher erfolgen. Bevorzugt ist eine Abtrennung über einen Zyklon und/oder einen Filter. Der gesammelte Eduktfeststoff wird vorteilhaft wieder in den Decarboxylierungsschritt zurückgeführt. Diese Rückführung kann beispielsweise durch eine interne oder externe Zirkulation erfolgen. Die Rückführung kann jedoch auch durch das Rückblasen und Abreinigen von Filtern erfolgen.

30 Ein bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass gegebenenfalls durch den Gasstrom aus der Reaktionszone ausgetragener Feststoff mit Hilfe eines Zyklons und/oder Filters vom Produkt abgetrennt wird.

Bevorzugt ist ebenfalls eine Variante des Verfahrens bei der vom Produktgasstrom abgetrennter, nicht umgesetzter Eduktfeststoff absatzweise oder kontinuierlich wieder in die Reaktionszone zurückgeführt wird.

- 5 Im Folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand einiger Beispiele illustriert, wobei die Beispiele jedoch nicht als Einschränkung des Erfindungsgedankens zu verstehen sind.

## Beispiele

### Beispiel 1 (Festbett):

5 In einem Glasreaktor (Durchmesser 16 mm, Gesamthöhe 400 mm) wurden 4 g getrocknete Rohware der 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure vorgelegt und im Stickstoffstrom auf eine maximale Reaktionstemperatur von 300°C aufgeheizt (Heizrate 2 °C/min). Über eine Zeit von 80 min wurde das Edukt abreagiert. Von den vorgelegten 4 g ( $1,7 \cdot 10^{-2}$  Mol) wurden 3,5 g ( $1,52 \cdot 10^{-2}$  Mol) abreagiert und zu einem  
10 geringen Anteil durch den Stickstoffstrom aus dem Reaktor ausgetragen. Es wurden in einer nachgeschalteten Kühlfalle 2,89 g eines Produktgemisches aus 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure und 3,4-Ethylendioxythiophen aufgefangen. Der durch HPLC bestimmte Gehalt an 3,4-Ethylendioxythiophen betrug > 90 Gew.-%.

15

### Beispiel 2 (Wirbelbett, Strahlschichtreaktor):

In einem Glasreaktor (Durchmesser 50 mm, Gesamthöhe 730mm, Konischer Gas-einlass mit einer Gasverteilerfritte 10 mm) wurden 120,0 g (0,52 mol) getrocknete  
20 Rohware der 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure vorgelegt und im Stickstoffstrom (Normalbedingungen) auf eine maximale Reaktionstemperatur von 320°C aufgeheizt (Heizrate 2°C/min). Über eine Zeit von 100 min wurde das Edukt abreagiert. Von der Menge Rohware wurden 32,0 g (0,139 mol) abreagiert. In einer nachgeschalteten Kühlfalle wurden 16,6 g Produkt auskondensiert. Der Gehalt an  
25 3,4-Ethylendioxythiophen betrug > 94 Gew.-%.

### Beispiel 3 „Particle Powder“-Wirbelschicht:

30 In einem Glasreaktor (Durchmesser 95 mm, Gesamthöhe 700 mm, Gasverteilerfritte 95 mm) mit zusätzlichem Gasverteiler wurden 3000 g Quarzsand mit einem Durchmesser von 160-250 µm vorgelegt und auf eine Reaktionstemperatur von



280°C im Quarzbett unter Fluidisierung mit Stickstoff aufgeheizt. Ein Gemisch aus 0,1351 mol 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure und basischem Kupfercarbonat im Massenverhältnis 1:1 wurde über eine Zeit von 58 Minuten in den mit Stickstoff fluidisierten Reaktor gegeben. Dort lief die Decarboxylierung ab und das Produkt wurde in mehreren hintereinander geschalteten Kühlfallen kondensiert. Die Ausbeute betrug  $Y = 83$  mol.-% bei einer durch HPLC bestimmten Reinheit des Produktes von mehr als 94 Gew.-%. Der aus dem Reaktor ausgetragene und in einem Zyklon abgetrennte Feststoff kann wieder als Edukt eingesetzt werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur thermischen Decarboxylierung von Dicarbonsäuren, insbesondere von 3,4-Ethylendioxythiophen-2,5-dicarbonsäure als Edukt, dadurch gekennzeichnet, dass man das Edukt als Feststoff einsetzt und/oder die Reaktion in Anwesenheit einer Vielzahl von Wirbelschichtkörpern durchführt, wobei man die Reaktion in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchführt und das bei der Reaktion entstehende Decarboxylierungsprodukt, insbesondere das 3,4-Ethylendioxythiophen, gasförmig aus der Reaktionszone abführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Decarboxylierung bei einer Temperatur von 100 bis 600°C, bevorzugt 100 bis 500°C, besonders bevorzugt 150 bis 400°C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich in einer blasenbildenden, oder turbulenten oder durchstrahlten Wirbelschicht, oder in einem intern oder extern zirkulierten Wirbelbett durchgeführt wird.
4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart eines inerten Hilfsgases, insbesondere ausgewählt aus der Reihe Edelgase, Stickstoff, Wasserdampf, Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid oder einer Mischung verschiedener derartiger inerte Hilfsgase durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem Wirbelschicht- oder Wirbelbettreaktor durchgeführt wird, in dem Wirbelschichtkörper eingesetzt werden mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel), der größer als der Partikeldurchmesser der Dicarbonsäure ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirbelschichtkörper eine Feststoffdichte  $\rho_s$  von  $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} < \rho_s < 6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  aufweisen.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirbelschichtkörper als Wärmeträger verwendet werden die außerhalb der Reaktionszone vorgeheizt und durch die Reaktionszone zirkuliert werden teilweise oder ganz aus einem katalytisch aktiven Material bestehen.

10

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirbelschichtkörper teilweise oder ganz aus einem katalytisch aktiven Material insbesondere Kupfer oder einem Kupfersalz, bevorzugt  $\text{CuCO}_3$  bestehen.

15

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass gegebenenfalls durch den Gasstrom aus der Reaktionszone ausgetragener Feststoff mit Hilfe eines Zyklons und/oder Filters vom Produkt abgetrennt wird.

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass vom Produktgasstrom abgetrennter, nicht umgesetzter Eduktfeststoff absatzweise oder kontinuierlich wieder in die Reaktionszone zurückgeführt wird.

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EU/03/13679

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07D495/04 C07D333/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 142 888 A (BAYER AG) 10 October 2001 (2001-10-10) the whole document ---	1-10
A	DE 100 29 078 A (BAYER AG) 20 December 2001 (2001-12-20) the whole document ---	1-10
A	OVERBERGER C G ET AL: "THE PREPARATION OF 3,4-DIMETHOXY-2,5-DICARBETHOXYTHIOPHENE. 3,4-DIMETHOXYTHIOPHENE" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 73, 1951, pages 2956-2957, XP001005623 ISSN: 0002-7863 the whole document ---	1-10
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 March 2004

Date of mailing of the international search report

15/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Chouly, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/E 8/13679

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>MERZ A ET AL: "IMPROVED PREPARATION OF            3,4-DIMETHOXYTHIOPHENE"            JOURNAL FUR PRAKTISCHE CHEMIE, CHEMIKER            ZEITUNG, WILEY VCH, WEINHEIM, DE,            vol. 338, 1996, pages 672-674, XP001000173            ISSN: 1436-9966            cited in the application            the whole document            -----</p>	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/E/13679

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1142888	A	10-10-2001	DE 10016723 A1	11-10-2001
			EP 1142888 A1	10-10-2001
			JP 2001288182 A	16-10-2001
			US 2001034453 A1	25-10-2001
DE 10029078	A	20-12-2001	DE 10029078 A1	20-12-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EU/06/13679

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D495/04 C07D333/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 142 888 A (BAYER AG) 10. Oktober 2001 (2001-10-10) das ganze Dokument	1-10
A	DE 100 29 078 A (BAYER AG) 20. Dezember 2001 (2001-12-20) das ganze Dokument	1-10
A	OVERBERGER C G ET AL: "THE PREPARATION OF 3,4-DIMETHOXY-2,5-DICARBETHOXYTHIOPHENE. 3,4-DIMETHOXYTHIOPHENE" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, Bd. 73, 1951, Seiten 2956-2957, XP001005623 ISSN: 0002-7863 das ganze Dokument	1-10
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. März 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Chouly, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/E 8/13679

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>MERZ A ET AL: "IMPROVED PREPARATION OF 3,4-DIMETHOXYTHIOPHENE" JOURNAL FUR PRAKTISCHE CHEMIE, CHEMIKER ZEITUNG, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, Bd. 338, 1996, Seiten 672-674, XP001000173 ISSN: 1436-9966 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-10



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/E/13679

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1142888 A	10-10-2001	DE 10016723 A1	11-10-2001
		EP 1142888 A1	10-10-2001
		JP 2001288182 A	16-10-2001
		US 2001034453 A1	25-10-2001
DE 10029078 A	20-12-2001	DE 10029078 A1	20-12-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**